



PCT/FR 2004/000985

REÇU 13 AOUT 2004

OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 MAI 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES
DATE **22 AVRIL 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0304925**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE **22 AVR. 2003**
PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

SANTARELLI
14, avenue de la Grande Armée
75017 PARIS

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

BIF116045/FR

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale
ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film de latex

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale ☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

ANJOU RECHERCHE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

52 rue d'Anjou

Code postal et ville

75018 PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remis à l'INPI le 22 AVRIL 2003
Lieu 75 INPI PARIS
N° d'enregistrement 0304925
National attribué par l'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société	SANTARELLI	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	14 Avenue de la Grande Armée
	Code postal et ville	75017 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 40 55 43 43	
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR(S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Catherine ULMANN N° 02.0405 SANTARELLI 		

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1. / 1.

BR/SUITE

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

22 AVRIL 2003

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0304925

Réservé à l'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W / 011001

Vos références pour ce dossier (facultatif)

BIF116045/FR

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

RHODIA CONSUMER SPECIALTIES Ltd.

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Oak House, Reeds Crescent, Watford,

WD24 4QP HERTFORDSHIRE

ROYAUME UNI

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)**

Catherine ULMANN N° 02.0405
SANTARELLI

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

La présente invention concerne un procédé de revêtement de la
 5 paroi interne d'une canalisation par un film protecteur comprenant la formation de
 ce film à partir d'au moins un latex.

L'invention concerne également l'utilisation de latex pour former un
 film destiné au revêtement de la paroi interne d'une canalisation pour réduire ou
 supprimer le relargage d'un ou plusieurs constituants du matériau de ladite
 10 canalisation dans un liquide conduit par celle-ci.

Une canalisation, un tuyau ou une portion de tuyau dont la paroi
 interne est revêtue d'un film obtenu à partir d'au moins un latex représente des
 objets ultérieurs de l'invention.

Le procédé selon l'invention est notamment applicable à une
 15 canalisation d'alimentation en eau, en particulier en eau potable, de préférence
 ayant une température inférieure à environ 30°C, en particulier inférieure ou égale
 à environ 20°C.

Le procédé selon l'invention trouve une application
 particulièrement avantageuse pour le revêtement de canalisations métalliques,
 20 en particulier les canalisations en plomb.

En effet, la décision récente de l'Union Européenne et de la
 France de s'aligner sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la
 Santé (OMS) en diminuant la teneur limite acceptable en plomb dans l'eau
 potable de 50 à 10 µg/l d'ici l'année 2013 impose aux entreprises gestionnaires
 25 des réseaux de distribution de trouver rapidement une solution qui satisfasse à
 la fois les normes et les particuliers.

L'eau en sortie de station d'approvisionnement étant toujours en
 dessous de cette limite de 10 µg/l mais se charge en élément plomb en passant
 dans les conduites anciennes.

30 Dans les habitations, la solution unique, pour le moment, reste
 souvent de casser les cloisons, murs et aménagements de l'habitation pour
 accéder aux tuyaux.

Il convient donc de mettre au point une méthode de rénovation non destructive des canalisations.

Le film doit présenter les caractéristiques suivantes pour correspondre au besoin identifié :

- 5 - imperméabilité à l'eau et au plomb,
- adhésion sur plomb usagé, c'est-à-dire non traité et ayant subi les attaques de l'eau potable, ou éventuellement décapé,
- souplesse suffisante pour supporter des torsions de tuyau,
- durée d'efficacité supérieure à 10 ans.

10

Le polymère qui le constitue doit répondre aux exigences suivantes:

- 15' - être élaboré à partir de composés chimiques (monomères, amorceurs, additifs) entrant dans les normes "qualité alimentaire", dans le cas du revêtement de la paroi interne d'une canalisation destinée à l'alimentation en eau potable,
- présenter une bonne résistance chimique à l'eau et au chlore.

20 En outre, le procédé doit être le plus simple possible pour limiter les opérations successives accroissant le coût de l'opération, convenir pour l'application dans des tuyaux à la fois de petits et gros diamètres, ainsi que sur un réseau comportant raccords et embranchements, et permettre l'enduction de la canalisation dans un délai court, afin de limiter au maximum la durée de la coupure d'eau.

25 De plus, le film doit être formé dans des conditions de températures proches de l'ambiante.

Le chemisage par un polymère est déjà une technique employé dans le domaine des revêtements internes de canalisation.

30 Ainsi, le brevet DE 4012605 décrit un procédé de réparation et le gainage de canalisation d'eaux usées, à usage public ou industriel. Le revêtement est constitué d'une émulsion bitumineuse contenant une dispersion de poly(chlorobutadiène) et éventuellement d'autres polymères, tels que

résines naturelles, poly(vinyle propionate ou acétate) ou polyvinyl alcool. La dispersion est appliquée en spray et le séchage est assuré par un courant d'air chaud.

5 Dans le procédé de la demande EP 0 299 134, on fait circuler, après un nettoyage abrasif, une résine époxy liquide dans les canalisations, en allant des plus petits vers les plus gros diamètres. La quantité de résine suffisante, calculée pour une canalisation ou un étage, est poussée à l'intérieur de la canalisation par de l'air comprimé. Le chauffage de la résine est assuré par un courant d'air chaud.

10 Le brevet français FR 2 728 652 concerne un procédé de revêtement intérieur de canalisation de faible diamètre dans lequel une résine époxy est poussée par un tampon souple de diamètre légèrement inférieur à celui de la canalisation. Le déplacement régulier de l'ensemble résine + tampon est assuré par une faible différence de pression.

15 Toutefois, ces méthodes ne permettaient pas de s'affranchir d'un certain nombre de contraintes techniques, telles que par exemple la nécessité de démonter des robinets d'alimentation et de poser des vannes provisoires.

De plus, les résines utilisées ont en général une "pot-life", c'est-à-dire une durée de vie dans le récipient d'utilisation, de courte
20 durée, ce qui rend leur utilisation peu aisée.

On a maintenant trouvé que l'utilisation d'au moins un latex pour former un film revêtant la paroi interne d'une canalisation permet de s'affranchir de ces contraintes, tout en répondant aux exigences officielles en matière de matériau organique pouvant être utilisé dans des installations fixes de
25 distribution, de traitement et de production d'eau, notamment d'eau destinée à la consommation, à savoir notamment la limite de migration de la part du matériau fini, la qualité organoleptique de l'eau, l'inertie bactérienne (pas de contribution à la formation d'un biofilm) et l'absence de cytotoxicité.

Par "latex", on entend dans la présente description une
30 suspension de particules de polymère générées *in situ* dans une phase continue constituée par un solvant aqueux, de préférence de l'eau ou un mélange eau/cosolvant, par exemple un alcool.

De préférence, le diamètre des particules est de l'ordre de 10 nm à 500 µm, en particulier de 100 à 300 nm.

Les monomères utilisés pour former le latex peuvent être choisis parmi ceux utilisés habituellement, tels que par exemple le styrène, le butadiène, l'acide acrylique et ses dérivés, les acrylates tels que l'acrylate d'éthyle, de propyle, de butyle, d'hexyle etc...et leurs mélanges.

Lorsque ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau potable, ledit latex est formé de préférence par polymérisation ou copolymérisation de monomères de qualité alimentaire.

Des monomères de qualité alimentaire avantageux sont choisis parmi l'acide acrylique et ses dérivés, notamment l'acrylate de n-butyle, l'acide méthacrylique et ses dérivés; le styrène.

Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température formation de film comprise entre 0°C et 20°C.

Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20°C, et de manière encore plus préférentielle d'une température de transition vitreuse comprise entre 0°C et 10°C.

Le latex utilisable aux fins de l'invention présente avantageusement un taux de solides élevé, en particulier supérieur ou égal à 30%, notamment de 30 à 50%. Une autre propriété avantageuse dudit latex est de présenter un taux de coagulum faible, notamment inférieur à 10%, de préférence inférieur à 0,1%. Le taux de solides et le taux de coagulum sont déterminés comme indiqué dans l'exemple 1.

De préférence, le latex, préalablement à son utilisation pour former un film, est soumis à un traitement de purification destiné à diminuer la concentration en constituants hydrosolubles dudit latex.

Par "constituant hydrosoluble", on entend dans la présente description des monomères résiduels restant dans le solvant après polymérisation, les oligomères comprenant environ 2 à 10 unités monomériques, les résidus de sels provenant des amorceurs de polymérisation,

De préférence, le diamètre des particules est de l'ordre de 10 nm à 5 μ m, en particulier de 100 à 300 nm.

Les monomères utilisés pour former le latex peuvent être choisis parmi ceux utilisés habituellement, tels que par exemple le styrène, le
5 butadiène, l'acide acrylique et ses dérivés, les acrylates tels que l'acrylate d'éthyle, de propyle, de butyle, d'hexyle etc...et leurs mélanges.

Lorsque ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau potable, ledit latex est formé de préférence par polymérisation ou copolymérisation de monomères de qualité alimentaire.

10 Des monomères de qualité alimentaire avantageux sont choisis parmi l'acide acrylique et ses dérivés, notamment l'acrylate de n-butyle, l'acide méthacrylique et ses dérivés; le styrène.

Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température formation de film comprise
15 entre 0°C et 20°C.

Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20°C, et de manière encore plus préférentielle d'une température de transition vitreuse comprise entre 0°C et 10°C.

20 Le latex utilisable aux fins de l'invention présente ~~avantageusement un taux de solides élevé, en particulier supérieur ou égal à~~ 20%, notamment de 30 à 50%. Une autre propriété avantageuse dudit latex est de présenter un taux de coagulum faible, notamment inférieur à 10%, de préférence inférieur à 0,1%. Le taux de solides et le taux de coagulum sont
25 déterminés comme indiqué dans l'exemple 1.

De préférence, le latex, préalablement à son utilisation pour former un film, est soumis à un traitement de purification destiné à diminuer la concentration en constituants hydrosolubles dudit latex.

30 Par "constituant hydrosoluble", on entend dans la présente description des monomères résiduels restant dans le solvant après polymérisation, les oligomères comprenant environ 2 à 10 unités monomériques, les résidus de sels provenant des amorceurs de polymérisation,

les ions provenant du tampon de polymérisation et les agents tensio-actifs , lorsqu'ils sont utilisés lors de la formation du latex, qui ne sont pas impliqués dans la stabilisation des particules de polymère, et tout autre constituant qui reste en solution dans la phase continue à l'issue de la formation du latex.

5 Ce traitement de purification est avantageusement mis en œuvre par dialyse et/ou ultrafiltration. Ledit latex, à l'issue d'un tel traitement de purification, présente une concentration en constituants hydrosolubles inférieure à celle du latex obtenu à l'issue de la polymérisation ou de la copolymérisation.

10 Selon un aspect avantageux, le procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation comprend les étapes suivantes :

- on remplit une canalisation à l'aide d'un latex,
- on vidange ladite canalisation de manière à laisser s'écouler le trop-plein de latex et à former une couche de latex sur la paroi interne de la canalisation,
- 15 - on chauffe la couche de latex de manière à former le film protecteur sur la paroi interne de ladite canalisation.

Ce procédé ne nécessite aucun démontage des canalisations. De plus, le latex a une durée de vie de plusieurs heures, rendant son utilisation particulièrement aisée.

20 Le remplissage de la canalisation est par exemple effectué à température ambiante.

Le chauffage de la couche de latex de manière à former le film protecteur peut être effectué à une température de l'ordre de 30 à 80°C.

25 La paroi interne de la canalisation peut être revêtue de plusieurs films de latex superposés, en particulier de deux films de latex superposés.

Dans ce cas, chacun des films de latex est appliqué après séchage du film précédent, chacun des films a une épaisseur d'environ 50 à 300 μm , de préférence 100 à 250 μm .

30 Le remplissage de la canalisation peut être avantageusement effectué sous pression, par exemple une pression de 2 à 50 Pa.

Le revêtement de la paroi interne de la canalisation peut être effectué sur la canalisation telle quelle, sans traitement préalable de celle-ci.

les ions provenant du tampon de polymérisation et les agents tensio-actifs , lorsqu'ils sont utilisés lors de la formation du latex, qui ne sont pas impliqués dans la stabilisation des particules de polymère, et tout autre constituant qui reste en solution dans la phase continue à l'issue de la formation du latex.

5 Ce traitement de purification est avantageusement mis en œuvre par dialyse et/ou ultrafiltration. Ledit latex, a l'issue d'un tel traitement de purification, présente une concentration en constituants hydrosolubles inférieure à celle du latex obtenu à l'issue de la polymérisation ou de la copolymérisation.

10 Selon un aspect avantageux, le procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation comprend les étapes suivantes :

- on remplit une canalisation à l'aide d'un latex,
- on vidange ladite canalisation de manière à laisser s'écouler le trop-plein de latex et à former une couche de latex sur la paroi interne de la canalisation,
- 15 - on chauffe la couche de latex de manière à former le film protecteur sur la paroi interne de ladite canalisation.

Ce procédé ne nécessite aucun démontage des canalisations. De plus, le latex a une durée de vie de plusieurs heures, rendant son utilisation particulièrement aisée.

20 Le remplissage de la canalisation est par exemple effectué à température ambiante.

Le chauffage de la couche de latex de manière à former le film protecteur peut être effectué à une température de l'ordre de 30 à 80°C.

25 La paroi interne de la canalisation peut être revêtue de plusieurs films de latex superposés, en particulier de deux films de latex superposés.

Dans ce cas, chacun des films de latex est appliqué après séchage du film précédent, chacun des films a une épaisseur d'environ 50 à 500 μm , de préférence 100 à 250 μm .

30 Le remplissage de la canalisation peut être avantageusement effectué sous pression, par exemple une pression de 2 à 50 Pa.

Le revêtement de la paroi interne de la canalisation peut être effectué sur la canalisation telle quelle, sans traitement préalable de celle-ci.

Avantageusement, lorsque ladite canalisation est en plomb, un traitement préalable au moyen d'un acide peut être effectué.

On utilisera avantageusement l'acide orthophosphorique, en particulier à la molarité 3N.

5 L'invention concerne également un tuyau ou une portion de tuyau revêtu d'un film obtenu à partir d'au moins un latex, dont le revêtement est susceptible d'être effectué par le procédé décrit plus haut.

Les tuyaux ou portions de tuyaux ainsi revêtus présentent des propriétés de résistance à la torsion améliorées par rapport à des tuyaux
10 revêtus de résines, telles que des résines époxy, du fait des propriétés élastiques du latex.

Le latex susceptible d'être utilisé aux fins de l'invention peut être obtenu par des procédés usuels.

Les réactifs mis en œuvre pour l'obtention d'un latex utilisable aux
15 fins de l'invention sont ceux utilisés de manière classique dans la technique de polymérisation en émulsion. Celle-ci met en jeu quatre constituants principaux :

- le milieu de dispersion (ou phase continue),
- le ou les agent(s) tensioactif(s) ; classiquement à hauteur de 0,01 à 10% en masse par rapport au(x) monomère(s), suivant le type de
20 stabilisation,
- le(s) monomère(s),
- l'amorceur, soluble dans le milieu dispersant, généralement à hauteur de 0,5 à 2% en masse par rapport au(x) monomère(s).

D'autres constituants peuvent intervenir pour améliorer les
25 propriétés du latex final, et/ou assurer un meilleur contrôle de la réaction de certains systèmes.

On peut citer notamment des agents de transferts de chaîne, des agents tampon pour maîtriser le pH du milieu, et des agents chélatants.

Le milieu de dispersion est constitué généralement par de l'eau ou
30 un mélange eau/cosolvant tel qu'un alcool, en particulier le méthanol, dans laquelle sont dispersés ou dissous les constituants.

Lors de la mise en œuvre de la synthèse, l'agent tensioactif est d'abord dissous dans la phase aqueuse, conduisant à la formation d'une solution micellaire, si la concentration en tensioactif est suffisante (concentration micellaire critique).

5 On utilisera de préférence des agents tensioactifs ioniques, notamment des agents tensioactifs anioniques tels que les alkylsulfonates de sodium.

On peut également utiliser des agents tensioactifs macromoléculaires constitués de copolymères à blocs comportant une
10 séquence à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), liée à une séquence hydrophobe composée d'une chaîne polymère, tel que poly(styrène) (PS) ou poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). La partie hydrophile peut également être, au lieu d'une chaîne de POE, une séquence hydrophile anionique ou cationique.

15 Les monomères sont ajoutés à cette solution micellaire, et stabilisés grâce à l'agent tensioactif.

Les latex utilisables aux fins de l'invention peuvent être issus de la copolymérisation de plusieurs monomères, afin de bénéficier d'une large palette de propriétés modulables. Ceux-ci peuvent notamment être plus au moins
20 hydrosolubles.

Les amorceurs sont généralement issus de la catégorie des peroxydes, notamment inorganiques (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

L'amorceur le plus utilisé est le persulfate de potassium ou de sodium. Il peut être associé à un couple rédox tel que ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) afin de
25 pouvoir abaisser la température de polymérisation.

Les tampons permettent de conserver le milieu de polymérisation à un pH constant tout au long de la réaction. La régulation du pH permet également d'éviter la formation de certaines associations ioniques qui empêcheraient de mener la réaction à terme.

30 Les agents de transfert de chaîne sont utilisés pour contrôler la masse moléculaire moyenne du polymère et éviter les réticulations. On utilisera par exemple un alkyle-mercaptant de formule générale R-SH.

Les agents chélatants peuvent également s'avérer nécessaires pour rendre inactifs certains ions métalliques susceptibles de perturber la polymérisation et sont choisis en fonction du type d'ion et du pH du milieu.

Les latex utilisables aux fins de l'invention peuvent être fonctionnalisés, c'est à dire que des fonctions réactives ou ionisables sont liées de manière covalente à la surface des particules.

Cette fonctionnalisation peut être réalisée :

- par incorporation de groupes chimiques réactifs portés par l'amorceur radicalaire (sulfate ou carboxylate sont les plus fréquents),
- par stabilisation des agents tensioactifs ioniques ou non ioniques de type "surfmers",
- par modification chimique post-polymérisation, ou
- par incorporation de monomères fonctionnels dans les chaînes par copolymérisation.

On utilisera avantageusement la fonctionnalisation par des monomères carboxyliques, tels que les acides acryliques et/ou méthacryliques pour améliorer l'adhésion et favoriser les interactions des latex avec les substrats, notamment métalliques.

La synthèse du latex peut être réalisée en réacteur fermé, dite en mode "batch", dans laquelle tous les composants (eau, tensioactif, monomère, tampon éventuel) nécessaires à la synthèse sont introduits dans le réacteur avant d'amorcer la réaction, celle-ci étant conduite à température et agitation données.

On peut également mettre en œuvre une synthèse en plusieurs étapes, et notamment la polymérisation dite "ensemencée" dans laquelle la synthèse débute par la polymérisation d'une "semence" composée d'une partie des monomères. Pour l'addition de la seconde partie des monomères, soit en batch, soit en semi-continu, on se place dans la période où le nombre de particules est constant, l'amorceur étant ajouté en parallèle.

On peut également utiliser aux fins de l'invention un latex disponible commercialement.

De préférence, ledit latex sera soumis à un traitement de purification par dialyse et/ou ultrafiltration préalablement à son utilisation pour l'enduction de la paroi interne d'une canalisation.

Le latex dilué par exemple à 20% est introduit dans un bac de recirculation et on le fait passer dans un module d'ultrafiltration à une vitesse comprise entre 1 à 5 m/s à température ambiante et on applique une pression comprise entre 1 et 5 bars.

Le module d'ultrafiltration peut être utilisé avec des membranes minérales ou organiques, avec un seuil de coupure (taille des pores) adapté au latex utilisé.

Le latex est lavé par diafiltration jusqu'à obtenir la pureté requise.

On considère que le latex est suffisamment lavé à partir du moment où la conductivité se rapproche du seuil où elle est constante.

Cette valeur dépend des latex utilisés et de leur état de dilution initiale.

A titre d'exemple, pour un latex dilué à environ 20% dans de l'eau déminéralisée, on considère que le latex est suffisamment lavé lorsque sa conductivité est inférieure à 1,3 m S/cm, de préférence inférieure à 1 m S/cm, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 0,9 m S/cm.

L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous :

Exemple 1 : Synthèse de latex de terpolymère en mode "batch"

1.1/ Appareillage et conditions de la réaction

L'ensemble des réactions a été conduit dans un réacteur "Sovirel" simple enveloppe de 250 ml, avec un agitateur de type ancre. Compte tenu du volume du réacteur, la masse totale (réactifs + eau) engagée dans la réaction est de 150 g.

La régulation de la température est assurée au moyen d'un bain d'eau thermostaté à la température de 70°C. L'agitation peut être réglée à différentes valeurs comprises entre 0 et 1000 tr/min. L'agitation la plus courante est de 250 à 300 tr/min.

Le réacteur est surmonté d'un réfrigérant, et d'une arrivée d'azote permettant le dégazage de l'ensemble du système et des solutions.

Pour les synthèses en batch-shot et semi-continu, l'addition se fait au moyen de seringues et de pousse-seringues, permettant d'ajouter dans le réacteur les monomères seuls ou en émulsion à une vitesse variable, comprise entre 1,45 et 145 ml/h.

La cinétique est suivie par prélèvements réguliers, et la réaction arrêtée lorsque le taux de conversion atteint les 100%, ou qu'il se stabilise (pour les réactions non complètes).

Le latex est mis sous bullage d'azote une demi-heure et refroidi jusqu'à température ambiante.

1.2/ Détermination du taux de solide et du taux de coagulum

Le taux de solide T_s est déterminé par la méthode des extraits secs. Une masse m_L de latex prélevée est laissée à 120 °C jusqu'à masse constante. La masse de polymère sec m_s obtenue après évaporation complète permet le calcul du taux de solide :

$$T_s = \frac{m_s}{m_L}$$

Le taux de coagulum représente la part de monomères introduits dans le réacteur que l'on retrouve sous forme de particules agglomérées. Ainsi :

$$\% \text{ coagulum} = \frac{m_{\text{coagulum}}}{m_{\text{monomères}}}$$

Le coagulum est séparé du latex par filtration sur tamis.

1.3/ Détermination du taux de conversion

Le taux de conversion T_c est défini par le rapport entre le taux de solide réel du latex et celui du latex théorique, corrigé du taux de solide initial, suivant formule suivante :

$$T_c = \frac{T_s - T_{s_i}}{T_{s_{th}} - T_{s_i}}$$

avec T_s : taux de solide réel, déterminé par extrait sec

T_{si} : taux de solide initial, dû à l'amorceur, aux tensioactifs et au tampon éventuel

5 T_{sth} : taux de solide final théorique calculé à partir des quantités introduites

1.4/ Détermination de la taille des particules

La taille des particules est déterminée par diffusion quasi élastique
10 de la lumière, sur un appareil type Coulter N4+ de la société Coultronics.

1.5/ Synthèse du latex

Les abréviations suivantes sont utilisées ci-après :

15 ABu acrylate de n-butyle
AMA acide méthacrylate
KPS persulfate de potassium
SDS dodécylsulfate de sodium
Sty styrène

20 Les proportions des monomères pour la synthèse de terpolymères poly(styrène-co-acrylate de butyle-co-acide méthacrylique) sont fixées à 37/58/5.

L'agitation est fixée à 300 tr/min. La recette type, pour un taux de solide de 50%, de cette série de latex est indiquée ci-dessous :

25	Sty (Atochem)	29,6 g
	Abu (Fluka)	46,4g
	AMA (Aldrich)	4 g
	SDS (Fluka)	0,4 g (0,5% des monomères)
	Eau	80 g
30	KPS (Prolabo)	0,6 g (0,75% des monomères)
	NaHCO ₃ (Fluka)	0,328 g

Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques des latex obtenus :

Tableau 1

N° latex	Tampon NaHCO ₃ *	Ts réel	% coagulat	Taille de particules		T _g (°C)
				D _{h,w} (nm)	IP**	
L1	0,75%	34,8%	2,8%	153	0,02	12
L2	0,41%	49,0%	2,6%	177	0,07	14
L3	1%	48,6%	8,1%	245	0,04	13

* en % massique par rapport aux monomères

5 ** indice de polydispersité mesuré par l'appareil IP Coulter N4 + C (Coultronics)

1.6/ Purification des latex

Le latex légèrement dilué (20 à 30% de taux de solide) est introduit dans un tube de dialyse souple en cellulose de seuil de coupure
10 50 000 Da (Spectra/Pore 7), puis immergé dans l'eau distillée.

La dilution est nécessaire du fait de la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

L'eau d'échange est renouvelée toutes les douze heures au début puis tous les jours jusqu'à obtenir une conductivité constante de cette eau.

15 L'opération globale de purification peut ainsi durer jusqu'à 15 ou 20 jours, notamment pour les latex dont la conversion n'a pas été totale.

Exemple 2 : Synthèse d'un latex en mode "batch" avec alimentation contrôlée en monomère fonctionnalisant

20

Des latex, de même composition globale ont été synthétisés selon le procédé batch-shot "modifié", c'est-à-dire que l'ajout du reste de monomère, dont l'acide, est fait en continu et non en une seule fois après environ 90% de conversion de la majorité des monomères introduits en batch.



La semence est composée de styrène et d'acrylate de butyle en proportion 41/59. Elle est constituée de près de 68% de la totalité des monomères.

Le tableau 2 donne la composition type des latex obtenus :

5

Tableau 2 – Composition type

	Constituants	% par rapport à la semence ou au shot	% par rapport au total de monomères	Masse (g)
Semence	Eau	-	-	100
	SDS	-	0,5	0,28
	KPS	-	0,75	0,41
	Sty	41	28	15,35
	ABu	59	40	21,9
Ajout différé (shot)	Sty	28,2	9	5
	Abu	56,3	18	10
	AMA	15,5	5	2,75

Le latex L 4 ci-dessous a été synthétisé en ajoutant le monomère fonctionnalisé (AMA) à une vitesse de 20 ml/h, en réalisant l'ajout 1 heure après le début de la polymérisation.

10

Ses caractéristiques sont données dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3

Composition en monomères en % massique	Temps réel	Tc	$D_{n,w}^{(nm)}$	IP	T_g °C
Sty/Abu/AMA 37/58/5	34,5%	4,8%	109	0,06	16

15

Le latex L 4 est soumis à une purification par dialyse comme indiqué dans l'exemple 1.

Exemple 3 : Etude des propriétés de résistance à l'eau en fonction du traitement de dialyse du film de latex

La pénétration de l'eau à l'intérieur du film peut contribuer à la diffusion du plomb, et, par accumulation à l'interface film/substrat, est susceptible de générer des défauts d'adhésion et des problèmes de délamination du revêtement.

On a utilisé un latex styrène/acrylate de butyle/acide acrylique 37/59/3 dialysé ou non.

Le film a été préparé sur plaque de Téflon® au moyen d'un tire-film conduisant à une épaisseur humide de 500 µm. Le taux de solide du latex appliqué est compris entre 30 et 50% selon la viscosité de ceux-ci. Après séchage, l'épaisseur du film est de l'ordre de 200 µm.

Le séchage s'effectue en deux temps, le latex déposé sur Téflon® étant d'abord laissé à 20 °C pendant 20 minutes, puis placé à 50 °C pendant une heure.

Le film est ensuite laissé à 20 °C pendant trois heures afin de simuler la mise en œuvre sur canalisation en milieu réel dans l'intervalle d'une journée de 10 heures. Il est ensuite découpé en carrés de 9 cm², en six exemplaires.

La sensibilité à l'eau des films est évaluée par gravimétrie suite à une immersion continue dans l'eau à 20 °C, sur les films libres de tout support. La surface exposée est donc le double de la surface réelle de films déposés sur un substrat.

Pour visualiser la quantité d'eau absorbée $M(t)$ relativement à la masse de polymère M_0 en contact avec l'eau, on a tracé le graphe :

$$M(t)/M_0 = f(t),$$

avec $M(t)$ = masse d'eau absorbée à l'instant t , en g
 M_0 = masse du polymère en contact avec l'eau, en g
 t = temps, en h



Le graphe $M(t)/M_0 = f(t)$ est représenté sur la figure 1.

Les symboles suivants sont utilisés :

–♦– représente le latex dialysé

–■– représente le latex non dialysé

5 Ce graphe montre que, pour un même latex, l'absorption d'eau est très faible et reste constante lorsque le latex a été dialysé.

Exemple 4 : Test de diffusion du plomb dans une canalisation revêtue d'un film de latex

10

On a utilisé des sections de canalisation de 5 cm de long et de 2 cm de diamètre, issues de réseaux démantelés.

Dans un premier temps, la canalisation est remplie entièrement d'une solution d'acide phosphorique 3N. Après un temps de contact de 10 à 15 minutes, la canalisation est vidangée, rincée et séchée à température ambiante.

L'enduction par le latex se fait de la même manière, sans avoir besoin de laisser stagner le latex. Le tuyau est rempli, puis vidangé sans attendre. Aucun excédent de latex ne doit rester dans le tuyau.

Les extrémités du tube sont également enduites de latex afin
20 d'éviter tout contact intempestif du plomb avec l'eau.

Cette première couche est mise à sécher pendant une heure à 50 °C, en position verticale dans une enceinte thermostatée. A l'issue de ce premier cycle de séchage, la deuxième enduction est pratiquée de la même façon, après un temps de refroidissement d'environ 5 à 10 minutes.

25 Les extrémités sont protégées et isolées en les trempant dans la paraffine chaude sur une hauteur de 5 mm environ.

Après l'étape complète d'enduction (dépendante du nombre de couches) la section de conduite est laissée à 20 °C pendant 3 heures. Elle est d'abord obturée au moyen de parafilm® pour éviter l'évaporation, et placée
30 dans une enceinte thermostatée à 30 °C.

Pour toutes les opérations de remplissage, l'une des extrémités du tube est obturée à l'aide de plusieurs couches de parafilm®.

Un essai préliminaire consiste en une stagnation de 2 jours de l'eau introduite dans ces sections de canalisation. Suivant la concentration en plomb mesurée, la canalisation est rincée, et remplie à nouveau d'eau distillée. Cette seconde stagnation dure 15 jours.

- 5 La concentration en plomb est mesurée, après agitation du montage à la fin de la durée de stagnation, à l'aide d'un analyseur SCANNING SA – 1000 (Palintest Instruments) sur des échantillons de 5 ml.

Les résultats obtenus au bout de 2 jours et au bout de 15 jours sont rapportés dans le tableau 4 ci-dessous :

10

Tableau 4

Concentration en plomb après stagnation de 2 jours et 15 jours

Latex	Ts(%)	[Pb ²⁺] (µg/l) à 2 jours	[Pb ²⁺] (µg/l) à 15 jours
L2	41,8	7	10
L3*	42,8	6	7
L4	30,6	6	7
Styrène/acrylate de butyle/acide acrylique 37/59/3	48,6	<10	10

* 3 couches

REVENDEICATIONS

1. Procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film protecteur, caractérisé en ce que ledit procédé comprend la formation
5 dudit film protecteur à partir d'au moins un latex.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau, cette dernière ayant une température inférieure à environ 30°C, de préférence inférieure ou égale à environ 20°C.

10 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau potable.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite canalisation est en matériau métallique.

15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite canalisation est en plomb.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le latex est formé par polymérisation ou copolymérisation de monomères de qualité alimentaire.

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les monomères utilisés pour former le latex sont choisis parmi l'acide acrylique et ses dérivés, l'acide méthacrylique et ses dérivés, et le styrène.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de formation de film comprise entre 0°C et 20°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20°C.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 0 et 10°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,

caractérisé en ce que le diamètre des particules de latex est compris entre 10 nm et 5 μ m, de préférence entre 100 et 300 nm.

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit latex a un taux de solides supérieur ou égal à 20%, de préférence de 30 à 50%.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit latex a un taux de coagulum inférieur à 10%, de préférence inférieur à 0,1%.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le latex, préalablement à son utilisation pour former un film, est soumis à un traitement de purification destiné à diminuer la concentration en constituants hydrosolubles dudit latex.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le traitement de purification est effectué par dialyse et/ou ultrafiltration.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que ledit latex à l'issue de ce traitement présente une concentration en constituants hydrosolubles inférieure à celle du latex obtenu à l'issue de la polymérisation ou de la copolymérisation.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit latex, dilué à environ 20% dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 1,3 m S/cm.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit latex, dilué à environ 20% dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 1 m S/cm.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit latex, dilué à environ 20% dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 0,9 m S/cm.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on remplit une canalisation à l'aide d'un latex,
- on vidange ladite canalisation de manière à laisser s'écouler le trop-plein de latex et à former une couche de latex sur la paroi interne de la canalisation,

- on chauffe la couche de latex de manière à former le film protecteur sur la paroi interne de ladite canalisation.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le remplissage de la canalisation est effectué à température ambiante.

5 22. Procédé selon les revendications 20 ou 21, caractérisé en ce qu'on chauffe la couche de latex à une température de l'ordre de 30 à 80°C.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la paroi interne de ladite canalisation est revêtue de plusieurs films de latex superposés.

10 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que chacun des films de latex est appliqué après séchage du film précédent.

25. Procédé selon les revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que chacun des films a une épaisseur comprise entre environ 50 à 500 µm, de préférence 100 à 250 µm.

15 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisé en ce que la paroi interne de ladite canalisation est revêtue de deux films de latex superposés.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisé en ce que le remplissage de la canalisation est effectué sous pression.

20 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que ladite pression est de l'ordre de 2 à 50 Pa.

29. Procédé selon l'une des revendications 4 à 28, caractérisé en ce que ladite canalisation est, préalablement au revêtement de sa paroi interne, soumise à un traitement au moyen d'un acide.

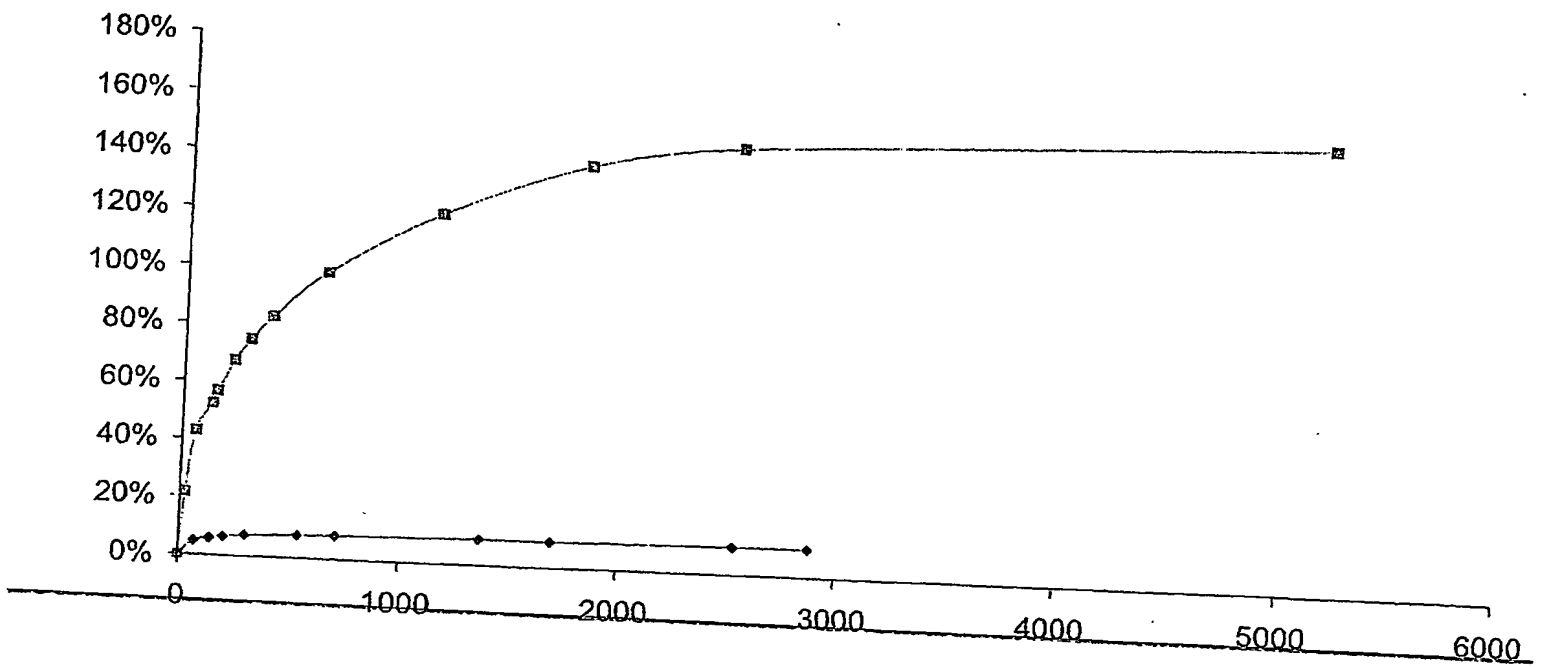
25 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que ledit traitement est effectué au moyen d'acide orthophosphorique.

31. Utilisation d'au moins un latex pour former un film destiné au revêtement de la paroi interne d'une canalisation, pour réduire ou supprimer le relargage d'un ou plusieurs constituants du matériau de ladite canalisation dans
30 un liquide conduit par cette canalisation.

32. Tuyau ou portion de tuyau, caractérisé en ce que sa paroi interne est revêtue d'un film obtenu à partir d'au moins un latex.

33. Tuyau ou portion de tuyau selon la revendication 32, caractérisé en ce que ledit revêtement est susceptible d'être effectué par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 30.

FIGURE 1



PCT/FR2004/000985



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**